Die Oxydation von gasförmigem Acetaldehyd durch Sauerstoff

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde,
genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin.

Von Hans-Joachim Jesse aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Mai 1934.
Tag der Promotion: 27. Juli 1934.

Vervielfältigt von Bürographia, Berlin C 25, Prenzlauer Str. 45

416

Referenten: Professor Dr. M. Bodenstein,
Professor Dr. W. Schlenk.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Auf Grund von Versuchen von VON DER HELIEN[1]), PAETSCH[2]), TITSCHACK[3]) und JANGE[4]) hat BODENSTEIN[5]) versucht, eine Deutung der langsamen Oxydation von Acetaldehyd durch Sauerstoff im Gasraum zu geben. Danach ist die Reaktion eine Kettenreaktion: Aldehyd wird in monomolekularer Reaktion durch eine Art Umlagerung aktiviert, die aktivierte Molekel reagiert mit dem Sauerstoff unter Bildung einer energiereichen Form der Peressigsäure. Diese zerfällt teilweise wieder in aktivierten Aldehyd und Sauerstoff, teilweise aber wird sie auf drei Wegen zu stabiler Peressigsäure, und zwar erstens, indem sie ihre Energie auf eine nicht aktive Aldehydmolekel überträgt und diese aktiviert, zweitens indem sie mit Sauerstoff sich umsetzt und drittens, indem sie ihre Energie an die Wand abgibt.

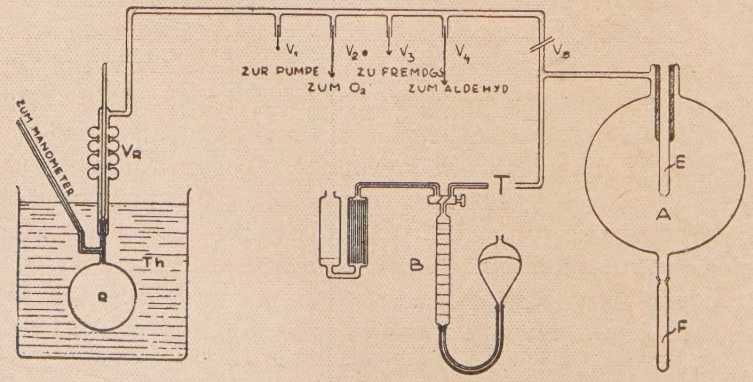
Die Versuche, aus denen diese Schlüsse gezogen wurden, waren keineswegs eindeutig und in sich völlig übereinstimmend. Anfangs- und Endstadium waren durch Erscheinungen getrübt, die Nebenvorgängen zugeschrieben wurden. Der Anfang fast aller Versuche zeigte ein Induktionsstadium, das auf Verunreinigungen zurückgeführt wurde. Das Ende zeigte ebenfalls fast immer Störungen, entweder eine die normale anfängliche Druckabnahme einschränkende Druckzunahme, als deren Grund mit Sicherheit eine Zersetzung der Persäure erkannt wurde, oder in anderen Gruppen von Versuchen eine zu starke Druckabnahme, für die eine Kondensation der Reaktionsprodukte nur vermutungsweise verantwortlich gemacht werden konnte.

---

1) Diplomarbeit 1919/20.
2) Dissertation Hannover 1922.
3) Unveröffentl.Arbeit 1926 i.Phys.-Chem.Inst.Bln.
4) Dissertation Berlin 1931.
5) Berichte der Preuss.Akademie d.Wissenschaften 1931.

So haben die älteren Arbeiten vielerlei Fragen offen gelassen. Zu deren Beantwortung habe ich die im Folgenden zu beschreibenden Versuche vorgenommen. Ihnen fiel auch die Aufgabe zu, den Grund der Unterschiede zu klären, welche die nach Beginn meiner Arbeit mitgeteilten Beobachtungen von HATCHER, STEACIE und ROWLAND[6]) gegenüber den Arbeiten von Bodensteins Mitarbeitern zeigen. Sie wurden wie die in dieser Arbeit mitzuteilenden so ausgeführt, dass die bei der Umsetzung erfolgende Druckabnahme als hauptsächlichstes Mass für den Umsatz dient. Daneben wurden Analysen der Gase in verschiedenen Stadien des Umsatzes vorgenommen, wie bei einzelnen früheren Untersuchungen. Manche Einzelheiten die gegenüber dem Früheren neu sind, mögen später erwähnt werden. Als allgemein angewandte Neuerung ist hervorzuheben, dass die Versuche unter möglichst sauberen Bedingungen durchgeführt wurden, indem Fettkähne durch Glasventile und das Bromnaphtalinmanometer durch ein Quarzspiralmanometer ersetzt wurden und indem die verwandten Aldehydproben nach verschiedenen Verfahren hergestellt und mit möglichster Sorgfalt gereinigt wurden.

So erhielt die Apparatur die folgende Gestalt.



6) Canadian Journal Res. 7. 149, 1932 Montreal, Mc. Gill-Univ.

Das Reaktionsgefäss R_r eine 1,5 Liter grosse Glaskugel, befand sich in dem Wasserthermostaten Th bei 60 - 95°C. mit einer Genauigkeit von + 0,1°. Von dem Reaktionsgefäss führte ein Kapillar-T-stück zum Spiralmanometer und zum Ventil V_r, das das Reaktionsgefäss von der übrigen Apparatur abschloss. Dieses Ventil war so konstruiert, dass sich der Glasschliff und der Konus innerhalb der Thermostatenflüssigkeit befanden, um eine Kondensation der Gase zu verhindern. Von dem Ventil V_r ging eine längere Leitung ab, die zu den übrigen Ventilen und den anderen Teilen der Apparatur führte. Das Ventil V_1 sperrte die Pumpe von der Apparatur ab, das Ventil V_2 führte zu dem Sauerstoffvorrät, das Ventil V_3 zum Aldehydvorrat und Ventil V_4 zu den Fremdgasen - Wasser-, Aethylalkohol-, Anilin-, Diphenylamin-, Oel-, und Diäthylamindampf -. Ventil V_5 führte zur Analysenapparatur. Diese bestand aus der 15 Liter grossen Glaskugel A, sowie der Töplerpumpe T und dem Gasanalysenapparat B. An der Gläskugel A befand sich ein Ansatz F und ein Einsatz H. Zum Gebrauch wurde die Kugel A auf Hochvakuum ausgepumpt, dann wurden An- und Einsatz mit flüssiger Luft gekühlt und das Reaktionsgemisch durch Oeffnen der Ventile V_r und V_5 in die Glaskugel übergeführt. Die ausfrierbaren Bestandteile schlagen sich sofort am Einsatz nieder, sodass die Reaktion im selben Moment unterbrochen wird und destillieren. Entfernung der flüssigen Luft aus dem Einsatz, in den Ansatz hinein. Die nicht kondensierbaren Bestandteile waren vorher zur Analyse mit Hilfe der Töplerpumpe T in den Gasanalysator B gebracht worden. Der nach Art des Orsatapparates aus einer Gasbürette und mehreren Absorptionsgefässen besteht, die mit den entsprechenden Absorptionsflüssigkeiten gefüllt werden konnten. Sodann wurde Kugel A mit Luft gefüllt, und das Ansatzrohr abnehmen zu können, und die kondensierbaren Bestandteile diesem zur Titration entnommen.

D A R S T E L L U N G D E R G A S E :

Für die Versuche wurde erstens Aldehyd verwandt, der aus Paraldehyd durch Depolymerisation mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gewonnen, sowie zur Reinigung und Trocknung einer Destillation über Calciumcarbonat und geschmolzenem Natriumsulfat unterworfen wurde. Zweitens benutzen wir durch mehrfache Destillation gereinigten und wie oben getrockneten Aldehyd der Firma Kahlbaum. Die Ergebnisse der mit diesen beiden Aldehyden ausgeführten Versuche stimmten stets miteinander überein, auch wenn in der Trocknung und der Destillation grösse Variationen vorgenommen wurden. Im Gegensatz dazu wichen die der Versuche mit Aldehyd, der aus Aldehydammoniak gewonnen worden war, von diesen stark ab. Ein triftiger Grund für dieses Nichtübereinstimmen konnte nicht gefunden werden.

Der Sauerstoff wurde einem Glasgasometer entnommen, wo er über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt wurde. Dargestellt wurde er in einem Elektrolyseur, sodann über Palladiumasbest gereinigt und durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknet.

Die Fremdgase wurden einer Glaskugel entnommen, die den jeweiligen Fremdstoff mit Sauerstoff verdünnt enthielt. In die Glaskugel wurde durch ein seitliches Ansatzrohr der Fremdstoff eingeführt. Sodann wurde dieser mit flüssiger Luft ausgefroren, die Glaskugel evakuiert und reiner Sauerstoff von Atmosphärendruck zugelassen. Von diesem Gemisch, Sauerstoff und Fremdstoff, dieser seinem jeweiligen Dampfdruck entsprechend, wurde soviel dem Reaktionsgemisch zugesetzt, wie gerade gewünscht wurde.

V E R S U C H S E R G E B N I S S E :

Vor der Besprechung meiner Versuchsergebnisse ist es vielleicht zweckmässig, die der früheren Arbeiten kurz zu rekapitulieren, unter besonderer Betonung der Unterschiede, die sie ergeben.

HATCHER, STEACIE und HOWLAND fanden als Produkte der Induktionsperiode hauptsächlich Ameisensäure, Essigsäure, Kohlensäure und peroxydische Bestandteile, während in späteren Stadien der Reaktion die letzteren und auch Kohlenoxyd in grösseren Mengen auftraten.

In den Versuchen des hiesigen Instituts treten von den unter Aufspaltung der C-C-bindung entstandenen Stoffen nur Kohlenoxyd auf, und zwar nur gegen Ende oder nach Beendigung der Aufnahme von Sauerstoff durch den Aldehyd, also unzweifelhaft als Produkt eines nachträglichen Zerfalls der Peressigsäure. Dieser Zerfall blieb aus bei einigen wenigen der Versuche von PAETSCH, er blieb immer aus bei den späteren Versuchen von LANGE, sowie bei den meinigen im Glasgefäss, wo die durch den Zerfall bedingte Druckzunahme ersetzt war durch eine Ueberabnahme des Druckes, die nicht sicher gedeutet werden konnte.

Die Gründe dieser recht verschiedenen Ergebnisse, zu denen auch noch ein nicht unerheblicher Unterschied der absoluten Umsatzgeschwindigkeit kommt, sind nicht ohne weiteres zu erkennen. Zum Beispiel ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei den unter gleichen Bedingungen von Temperatur und Druck durchgeführten Messungen von PAETSCH und VON DER HEIDEN doppelt so gross, wie die von LANGE und mir im Glasgefäss gemessene. Allenfalls könnte die bei HATCHER, STEACIE und HOWLAND

stattfindende Spaltung der C-C-bindung auf die von diesen Forschern angewandten höheren Drucke zurück geführt werden. Aber warum dann hier starke bei PAETSCH geringe und gelegentlich ausbleibende, bei Lange praktisch gar keine "Spaltung" auftritt das bleibt unverständlich. Zu vermuten ist, dass die i wesentlichen als homogene Gasreaktion erscheinende und bisher so behandelte Umsetzung doch in einzelnen Phasen stärker als bisher angenommen an der Wand sich abspielt. Dann würde die leicht veränderliche Belegung der Wand sich bald in der einen bal in der anderen Richtung stärker auswirken. Wir sin daher im Laufe der Versuche dazu gekommen, der Gefässwand und ihrer Belegung grössere Aufmerksamkei zuzuwenden und glauben hierin in der Tat den Schlüssel zur Erklärung der verschiedenen Ergebnis der einzelnen Arbeiten gefunden zu haben.

Zunächst begann ich meine Versuche mit einer Wiederholung derer von Lange. Sie stimmten mit diesen weitgehend überein, zeigten also auch sehr ausgesprochen das Induktionsstadium. Das überraschte, d dieses dem Verbrauch der spurenhaft vorhandenen Ve unreinigungen zugeschrieben wurde und diese bei me nen Versuchen weitgehendst vermieden worden waren. Es wurde daher versucht, ob der Aldehyd etwa noch Verunreinigungen enthielt und deswegen die nächste Versuche mit Aldehyd verschiedener Herkunft und ve schiedener Art der Reinigung ausgeführt. Aber auch diese Versuche zeigten stets die Induktionsperiode sodass man also annehmen muss, dass diese einen charakteristischen Teil der Reaktion darstellt. Au die Versuche mit aus Aldehydammoniak hergestellten Aldehyd verlaufen ganz wie die anderen, einschlies lich der Induktionsperiode, doch wichen sie, wie schon oben kurz erwähnt, durch ihre geringere

absolute Geschwindigkeit wesentlich von Versuchen mit den beiden anderen Aldehyden ab. Aus diesem Grunde wurde fernerhin nur noch Aldehyd von Kahlbaum bezw. solcher aus Paraldehyd hergestellter verwendet.
Bei allen Tabellen mit Ausnahme von Tabelle III. ist die Zeit in Minuten, der Druck in mm Bromnaphtalin angegeben.

TABELLE I.

Mittel aus je drei Versuchen:
1) Paraldehyd; 2) Aldehyd von Kahlbaum;
3) Aldehydammoniak.

Stets gleicher Anfangsdruck. (A) 427,5mm
(O_2) 76,8mm Temperatur 80,6°C.

	1)		2)		3)	
t	p	dx/dt	p	dx/dt	p	dx/dt
0	504,3		504,3		504,3	
		0,47		0,39		0,19
10	499,6		500,4		502,4	
		0,46		0,40		0,23
20	495,0		496,4		500,1	
		0,47		0,41		0,26
30	490,3		492,3		497,5	
		0,51		0,57		0,26
50	480,1		480,9		492,3	
		0,54		0,60		0,26
70	469,3		468,9		487,1	
		0,55		0,60		0,30
90	457,7		456,9		481,1	
		0,59		0,53		0,30

t	1) p	dx/dt	2) p	dx/dt	3) p	dx/dt
110	446,0		446,4		475,1	
		0,54		0,50		0,31
130	435,2		436,4		468,9	
		0,54		0,51		0,36
140	429,8		431,3		465,3	
		0,53		0,51		0,36
150	424,5		426,2		461,7	
		0,50		0,51		0,37
160	419,5		421,1		458,0	
		0,31		0,44		0,37
170	416,4		416,7		454,3	
		0,30		0,38		0,38
180	413,4		412,9		450,5	
		0,00		0,00		0,38
200	413,4		412,9		442,9	
		----		----		0,38
220					435,3	
						0,40
240					427,3	
						0,05
260					426,3	
						0,00
280					426,3	

Bei den vorangehenden Versuchen wurde am Ende der Reaktion nochmals ungefähr die gleiche Menge Sauerstoff hinzugefügt. Es zeigte sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei Aldehyd "Kahlbaum" und Aldehyd "Paraldehyd" unverändert bleibt, während sie bei Aldehyd "Aldehydammoniak" über den doppelten Wert hinaus ansteigt. Das Induktionsstadium fällt bei diesem Teil der Versuche, wie schon bei den älteren von PAETSCH fast vollständig fort.
(s. nachfolgende Tabelle.)

TABELLE II.

Mittel aus je drei Versuchen:
1) Paraldehyd; 2) Aldehyd von Kahlbaum;
3) Aldehydammoniak.

71,0mm O_2 zu dem vorigen. Temperatur 80,6°C.

	1)		2)		3)	
t	p	dx/dt	p	dx/dt	p	dx/dt
0	484,4		483,9		497,3	
		0,58		0,54		0,75
10	478,6		478,5		489,8	
		0,60		0,56		0,80
20	472,6		472,9		481,8	
		0,60		0,55		0,79
30	466,6		467,4		473,9	
		0,61		0,56		0,78
40	460,5		461,8		466,1	
		0,60		0,57		0,80
50	448,5		450,4		450,1	
		0,58		0,54		0,79
80	436,9		439,6		434,3	
		0,59		0,52		0,72
100	425,1		429,2		419,9	
		0,53		0,49		0,59
110	419,8		424,3		414,0	
		0,53		0,49		0,43
120	414,5		419,4		409,7	
		0,50		0,46		0,00
140	404,5		410,2		409,7	
		0,36		0,43		----
160	397,3		401,6			
		0,11		0,34		

	1)		2)		3)	
t	p	dx/dt	p	dx/dt	p	dx/dt
180	395,1		394,8			
		0,00		0,00		
200	395,1		394,8			

Das zu diesem Zeitpunkt der Untersuchungen erfolgende Erscheinen der Arbeit von HATCHER, STEACIE und HOWLAND machte es notwendig, zum Vergleich einen ihrer Versuche unter unseren Bedingungen zu wiederholen. Wie die folgenden Tabellen zeigen, tritt in beiden Fällen ein Induktionsstadium auf, es bestehen jedoch wesentliche Unterschiede in der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit. Bei den obigen Autoren beträgt diese das acht bis zwölffache der unserigen. Dies Ergebnis bestimmte uns die Reaktionsprodukte näher zu untersuchen, wobei wir zu gänzlich anderen Resultaten gelangten als die kanadischen Forscher.

TABELLE III.

Vergleich zweier Versuche:
1) Versuch unter unseren Bedingungen.
2) Versuch der kanadischen Autoren, dieser Versuch wurde aus den Angaben in dieser Arbeit rekonstruiert.

Temperatur 80,5°C. p in mm Hg.
Der gesamte Druck war für beide Versuche der gleic

(A) 146,5mm (O$_2$) 234,4mm

t	p	1) dx/dt	p	2) dx/dt	t
0	380,9		380,9		0
		0,28		4,83	
10	378,1		366,4		3
		0,43		6,00	
20	373,8		348,4		6
		0,40		5,92	
30	369,8		309,9		12,5
		0,62		4,74	
40	363,6		288,6		17
		0,54		3,40	
50	358,2		268,2		23
		0,64		2,40	
60	351,8		256,0		28
		0,44		1,70	
80	343,0		249,2		32
		0,36		1,08	
100	335,8		236,2		44
		0,34		0,27	
120	329,0		234,2		51
		0,25		———	
140	324,1				
		0,30			
160	318,2				
		0,26			
180	312,6				
		0,29			
200	306,9				
		0,12			
220	304,5				
		0,16			
240	301,4				
		0,21			

	1)		2)		
t	p	dx/dt	p	dx/dt	t
260	297,2				
		0,20			
280	293,2				
		0,11			
300	291,1				

nächster Tag 249,4mm

Die Analysen wurden in folgender Form ausgeführt: der bei 80,5°C. angesetzte Versuch wurde nach einer Stunde abgebrochen, die Reaktionsprodukte in die hochevakuierte und gekühlte Analysierkugel übergeführt und dieser zur Titration entnommen. Die Peressigsäure wurde in saurer Lösung mit Kaliumjodid und Natriumthiosulfat titriert, die aus ihr gebildete zusammen mit der ursprünglich vorhandenen Essigsäure mit n/100 Natriumhydroxydlösung. Die nicht kondensierbaren Bestandteile wurden dem Gasanalysenapparat zugeführt und dort analysiert, In allen Fällen erwies sich dieser Teil als reiner Sauerstoff, in keinem Falle wurde auch nur eine Spur Kohlenoxyd entdeckt. Ausser diesem experimentellen Befund ergab sich die Unmöglichkeit der Bildung von Kohlenoxyd daraus, dass die aus dem Sauerstoffverbrauch zu berechnende Menge Essigsäure bezw. Peressigsäure mit den analytisch gefundenen Mengen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmte. Hieraus schliessen wir, dass unter unseren Bedingungen der Zerfall der Peressigsäure nicht unter Spaltung der C-C-bindung erfolgt. Die Persäure reagiert vielmehr mit noch vorhandenem Aldehyd weiter, sodass nach längerer Zeit ausser Aldehyd nur noch Essigsäure vorhanden ist. Wir finden

also im Gegensatz zu den oben erwähnten Autoren keinen Zerfall der C-C-bindung und in Uebereinstimmung damit auch keine Druckzunahme wie PAETSCH. Die folgende Tabelle IV zeigt die Ergebnisse dieser Analysen.

TABELLE IV.

Temperatur 80,6°

(A) 870.0mm	(A) 872,0mm	(A) 866,5mm	Brom-
(O_2)128,0mm	(O_2)128,2mm	(O_2)126,4mm	naphtalin

t	p	dx/dt	p	dx/dt	p	dx/dt
0	998,0		1000,2		992,9	
		0,80		0,31		0,42
10	990,0		997.1		988,7	
		0,80		0,42		0,65
20	982,0		992,9		982,2	
		0,80		0,37		0,78
40	966,0		975,5		966,6	
		1,01		1,30		0,89
60	945,8		949,5		948,9	

Gesamtdruckabnahme:	52,2mm	50,7mm	44,0mm
O_2 in Persäure: gef:	32,1mm	35,2mm	29,1mm
O_2 in Essigsäure " :	16,7mm	15,8mm	15,4mm
Summe	48,8mm	51,0mm	44,5mm

TABELLE IV.

Temperatur 80,6°C.

(A) 862,0mm	(A) 861,9mm	(A) 865,9mm
(O_2) 128,2mm	(O_2) 131,0mm	(O_2) 126,4mm

t	p	dx/dt	p	dx/dt	p	dx/dt
0	990,2		992,9		992,3	
		0,51		0,44		0,33
10	985,1		988,5		989,0	
		0,51		0,45		0,33
20	980,0		984,0		985,7	
		0,54		0,56		0,43
40	969,2		972,9		977,1	
		0,76		0,69		0,73
60	954,0		959,1		962,5	

Gesamtdruckabnahme:	36,2mm	33,8mm	29,8mm
O_2 in Persäure gef:	23,0mm	21,3mm	16,5mm
O_2 in Essigsäure ":	13,0mm	11,3mm	13,2mm
Summe	36,0mm	32,6mm	29,7mm

(A) 862,0mm	(A) 862,0mm
(O_2) 128,2mm	(O_2) 128,3mm

t	p	dx/dt	p	dx/dt
0	990,2		990,3	
		0,18		0,21
10	988,4		988,2	
		0,26		0,41

t	p	dx/dt	p	dx/dt
20	985,8		984,1	
		0,45		0,45
40	976,8		975,2	
		0,85		0,66
60	959,8		962,0	

Gesamtdruckabnahme:	30,4mm	28,3mm
O_2 in Persäure gef:	20,4mm	22,9mm
O_2 in Essigsäure gef:	12,6mm	12,1mm
Summe	33,0mm	35,0mm

Die Versuche, bei denen wir analysierten, liessen erkennen, dass verschieden langes Auspumpen einen grossen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Wurden z.B. mehrere Analysen hintereinander ausgeführt, sodass das Reaktionsgefäss nur kurz ausgepumpt und sofort neues Reaktionsgemisch eingelassen wurde, so traten starke Schwankungen im Induktionsstadium und der Reaktionsgeschwindigkeit auf. (s. Tabelle IV)

Bei den nachfolgenden Versuchen pumpten wir daher das Reaktionsgemisch nicht völlig weg. Es zeigte sich, dass bei Zurücklassen von 18 - 20mm Gemisch das Induktionsstadium bereits geringer wurde und beim Zurücklassen von ca. 80mm wesentlich beschränkt wurde. (s. Tabelle V.)

TABELLE V.

Mittel aus je sechs Versuchen, bei denen die Reaktionsprodukte verschieden weit ausgepumpt wurden:
1) völlig ausgepumpt;
2) 18 - 20mm nicht ausgepumpt;
3) 82 - 83mm nicht ausgepumpt.

Temperatur 80,6°C. Stets der gleiche Anfangsdruck.

(A) 428,8mm (O_2) 79,9mm

	1)		2)		3)	
t	p	dx/dt	p	dx/dt	p	dx/dt
0	508,7		508,7		508,7	
		0,39		0,40		0,54
10	504,8		504,7		503,3	
		0,39		0,44		0,63
20	500,9		500,3		497,0	
		0,40		0,56		0,73
30	496,9		494,7		489,7	
		0,55		0,59		0,77
50	485,9		482,9		475,3	
		0,60		0,62		0,77
70	473,9		470,5		460,9	
		0,60		0,64		0,78
90	461,9		457,7		445,3	
		0,52		0,59		0,75
110	451,5		445,9		430,3	
		0,50		0,58		0,75
130	441,5		434,3		415,3	
		0,51		0,57		0,22
150	431,3		422,9		410,9	
		0,48		0,46		0,00
170	421,7		413,7		410,9	
		0,40		0,11		----

t	1) p	dx/dt	2) p	dx/dt	3) p	dx/dt
190	413,7		411,5			
		0,00		0,00		
210	413,7		411,5			

- - - - - - - - - - - - - -

Eine mehrfache Wiederholung der Versuche bei einem Restdruck von ca. 80mm lies uns jedoch feststellen, dass die Induktionsperiode wieder stärker hervortritt, falls die Restgase vor dem Abpumpen mehrere Stunden im Reaktionsgefäss auf der Versuchstemperatur verblieben. Diesen Effekt versuchten wir analytisch näher zu erfassen und fanden, dass direkt am Ende der Reaktion noch ungefähr 4% Peressigsäure vorhanden war, während nach mehrstündigem Stehen des Reaktionsgemisches auf der Versuchstemperatur keine Persäure mehr nachzuweisen war. (s. Tabelle VI.)

TABELLE VI.

Restdruck 82 - 84mm, Temperatur 80,6°C. (A) 428,8mm (O2) 79,9mm

1) Der Versuch wurde direkt nach Ende der Reaktion begonnen,
2) nach mehreren (6-8) Stunden begonnen.

t	1) p	dx/dt	2) p	dx/dt
0	508,7		508,7	
		0,58		0,37

	1)		2)	
t	p	dx/dt	p	dx/dt
10	502,9		505,0	
		0,67		0,50
20	496,2		500,0	
		0,75		0,64
30	488,7		493,6	
		0,78		0,69
40	480,9		486,7	
		0,79		0,77
60	465,1		471,3	
		0,78		0,77
80	449,5		455,9	
		usw.		usw.

Analysenergebnisse: 1) direkt; 2) 6-8 Stunden später.

(A)	428,8mm	(A)	430,0mm
(O_2)	80,5mm	(O_2)	79,9mm

	1)		2)	
t	p	dx/dt	p	dx/dt
0	509,3		509,9	
		0,62		0,61
10	503,1		503,8	
		0,72		0,70
20	495,9		496,8	
		0,79		0,76
40	480,1		481,6	
		0,79		0,77
60	464,3		466,2	
		0,78		0,77

t	1) p	dx/dt	2) p	dx/dt
80	448,7		450,8	
		0,78		0,78
100	433,1		435,2	
		0,77		0,76
120	417,7		420,0	
		0,37		0,62
140	410,3		409,2	
		0,00		0,00
150	410,3		409,2	

Gesamtverbrauch an O_2:	80,5mm	79,9mm
O_2 in Persäure gef:	6,0mm	keine
O_2 in Essigsäure ":	75.8mm	79.3mm
Summe	81,8mm	79,3mm

Das sind unzweifelhaft Einflüsse der Wand und ihrer Adsorptionsschichten. Ausserdem ist zu den bisher beschriebenen Versuchen zu bemerken, dass alle mit Versuchen von LANGE übereinstimmen jedoch nicht mit denen von PIETSCH.

Um noch eine weitere Veränderung der Wand vorzunehmen, wurde das Glasgefäss durch ein ungefähr gleich grosses Quarzgefäss ersetzt. Die Versuche führten wir unter gleichen Druckverhältnissen wie im Glasgefäss durch. Das Induktionsstadium trat auch bei diesen Versuchen auf (s. Tab. VII.), aber mit dem Unterschiede, dass bei Belassen von ca. 80mm Reaktionsprodukt im Gefäss - entsprechend den Versuchen im Glasgefäss - die Induktionsperiode vollkommen verschwand. (s. Tab. VII.) Liessen wir nach Beendigung des Versuches das Reaktionsgemisch über Nacht bei der Versuchstemperatur stehen, so beobachteten wir stets eine Druckaufnahme

(s. Tab. VII) während dies beim Glasgefäss niemals der Fall war.

TABELLE VII.

Versuche im Quarzgefäss.
Temperatur 80,6°C.
1) völlig ausgepumpt; 2) 82-83mm nicht ausgepumpt.
(A) 428,8mm (O2) 79,9mm

	1)		2)	
t	p	dx/dt	p	dx/dt
0	508,7		508,7	
		0,20		0,50
10	506,7		503,7	
		0,34		0,50
20	503,3		498,7	
		0,42		0,50
40	499,1		488,7	
		0,49		0,50
60	489,7		478,7	
		0,50		0,51
80	479,7		468,5	
		0,50		0,51
100	469,7		458,3	
		0,51		0,50
120	459,5		448,3	
		0,50		0,47
140	449,5		438,9	
		0,50		0,34
160	439,5		432,1	
		0,36		0,00
180	432,3		432,1	
		0,00		
200	432,3			

Auf Grund von Versuchen von VON DER HELLEN[1]), PAETSCH[2]), TITSCHACK[3]) und LANGE[4]) hat BODENSTEIN[5]) versucht, eine Deutung der langsamen Oxydation von Acetaldehyd durch Sauerstoff im Gasraum zu geben. Danach ist die Reaktion eine Kettenreaktion: Aldehyd wird in monomolekularer Reaktion durch eine Art Umlagerung aktiviert, die aktivierte Molekel reagiert mit dem Sauerstoff unter Bildung einer energiereichen Form der Peressigsäure. Diese zerfällt teilweise wieder in aktivierten Aldehyd und Sauerstoff, teilweise aber wird sie auf drei Wegen zu stabiler Peressigsäure, und zwar erstens, indem sie ihre Energie auf eine nicht aktive Aldehydmolekel überträgt und diese aktiviert, zweitens indem sie mit Sauerstoff sich umsetzt und drittens, indem sie ihre Energie an die Wand abgibt.

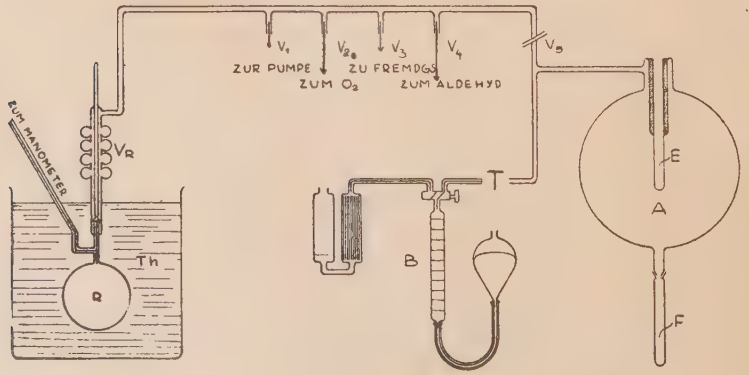
Die Versuche, aus denen diese Schlüsse gezogen wurden, waren keineswegs eindeutig und in sich völlig übereinstimmend. Anfangs- und Endstadium waren durch Erscheinungen getrübt, die Nebenvorgängen zugeschrieben wurden. Der Anfang fast aller Versuche zeigte ein Induktionsstadium, das auf Verunreinigungen zurückgeführt wurde. Das Ende zeigte ebenfalls fast immer Störungen, entweder eine die normale anfängliche Druckabnahme einschränkende Druckzunahme, als deren Grund mit Sicherheit eine Zersetzung der Persäure erkannt wurde, oder in anderen Gruppen von Versuchen eine zu starke Druckabnahme, für die eine Kondensation der Reaktionsprodukte nur vermutungsweise verantwortlich gemacht werden konnte.

---

1) Diplomarbeit 1919/20.
2) Dissertation Hannover 1922.
3) Unveröffentl.Arbeit 1926 i.Phys.-Chem.Inst.Bln.
4) Dissertation Berlin 1931.
5) Berichte der Preuss.Akademie d.Wissenschaften 1931.

So haben die älteren Arbeiten vielerlei Fragen offen gelassen. Zu deren Beantwortung habe ich die im Folgenden zu beschreibenden Versuche vorgenommen. Ihnen fiel auch die Aufgabe zu, den Grund der Unterschiede zu klären, welche die nach Beginn meiner Arbeit mitgeteilten Beobachtungen von HATCHER, STEACIE und HOWLAND[6]) gegenüber den Arbeiten von Bodensteins Mitarbeitern zeigen. Sie wurden wie die in dieser Arbeit mitzuteilenden so ausgeführt, dass die bei der Umsetzung erfolgende Druckabnahme als hauptsächlichstes Mass für den Umsatz dient. Daneben wurden Analysen der Gase in verschiedenen Stadien des Umsatzes vorgenommen, wie bei einzelnen früheren Untersuchungen. Manche Einzelheiten die gegenüber dem Früheren neu sind, mögen später erwähnt werden. Als allgemein angewandte Neuerung ist hervorzuheben, dass die Versuche unter möglichst sauberen Bedingungen durchgeführt wurden, indem Fettähne durch Glasventile und das Bromnaphtalinmanometer durch ein Quarzspiralmanometer ersetzt wurden und indem die verwendten Aldehydproben nach verschiedenen Verfahren hergestellt und mit möglichster Sorgfalt gereinigt wurden.

So erhielt die Apparatur die folgende Gestalt.



6) Canadian Journal Res. 7. 149, 1932 Montreal, Mc. Gill-Univ.

Das Reaktionsgefäss R, eine 1,5 Liter grosse Glaskugel, befand sich in dem Wasserthermostaten Th bei 60 - 95°C. mit einer Genauigkeit von + 0,1°. Von dem Reaktionsgefäss führte ein Kapillar-T-stück zum Spiralmanometer und zum Ventil V_r, das das Reaktionsgefäss von der übrigen Apparatur abschloss. Dieses Ventil war so konstruiert, dass sich der Glasschliff und der Konus innerhalb der Thermostatenflüssigkeit befanden, um eine Kondensation der Gase zu verhindern. Von dem Ventil V_r ging eine längere Leitung ab, die zu den übrigen Ventilen und den anderen Teilen der Apparatur führte. Das Ventil V_1 sperrte die Pumpe von der Apparatur ab, das Ventil V_2 führte zu dem Sauerstoffvorrät, das Ventil V_3 zum Aldehydvorrat und Ventil V_4 zu den Fremdgasen - Wasser-, Aethylalkohol-, Anilin-, Diphenylamin-, Oel-, und Diäthylamindampf -. Ventil V_5 führte zur Analysenapparatur. Diese bestand aus der 15 Liter grossen Glaskugel A, sowie der Töplerpumpe T und dem Gasanalysenapparat B. An der Gläskugel A befand sich ein Ansatz F und ein Einsatz H. Zum Gebrauch wurde die Kugel A auf Hochvakuum ausgepumpt, dann wurden An- und Einsatz mit flüssiger Luft gekühlt und das Reaktionsgemisch durch Oeffnen der Ventile V_r und V_5 in die Glaskugel übergeführt. Die ausfrierbaren Bestandteile schlagen sich sofort am Einsatz nieder, sodass die Reaktion im selben Moment unterbrochen wird und destillieren, Entfernung der flüssigen Luft aus dem Einsatz, in den Ansatz hinein. Die nicht kondensierbaren Bestandteile waren vorher zur Analyse mit Hilfe der Töplerpumpe T in den Gasanalysator B gebracht worden. Der nach Art des Orsatapparates aus einer Gasbürette und mehreren Absorptionsgefässen besteht, die mit den entsprechenden Absorptionsflüssigkeiten gefüllt werden konnten. Sodann wurde Kugel A mit Luft gefüllt, und das Ansatzrohr abnehmen zu können, und die kondensierbaren Bestandteile diesem zur Titration entnommen.

D A R S T E L L U N G D E R G A S E :

Für die Versuche wurde erstens Aldehyd verwandt, der aus Paraldehyd durch Depolymerisation mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure gewonnen, sowie zur Reinigung und Trocknung einer Destillation über Calciumcarbonat und geschmolzenem Natriumsulfat unterworfen wurde. Zweitens benutzen wir durch mehrfache Destillation gereinigten und wie oben getrockneten Aldehyd der Firma Kahlbaum. Die Ergebnisse der mit diesen beiden Aldehyden ausgeführten Versuche stimmten stets miteinander überein, auch wenn in der Trocknung und der Destillation grosse Variationen vorgenommen wurden. Im Gegensatz dazu wichen die der Versuche mit Aldehyd, der aus Aldehydammoniak gewonnen worden war, von diesen stark ab. Ein triftiger Grund für dieses Nichtübereinstimmen konnte nicht gefunden werden.

Der Sauerstoff wurde einem Glasgasometer entnommen, wo er über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt wurde. Dargestellt wurde er in einem Elektrolyseur, sodann über Palladiumasbest gereinigt und durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknet.

Die Fremdgase wurden einer Glaskugel entnommen, die den jeweiligen Fremdstoff mit Sauerstoff verdünnt enthielt. In die Glaskugel wurde durch ein seitliches Ansatzrohr der Fremdstoff eingeführt. Sodann wurde dieser mit flüssiger Luft ausgefroren, die Glaskugel evakuiert und reiner Sauerstoff von Atmosphärendruck zugelassen. Von diesem Gemisch, Sauerstoff und Fremdstoff, dieser seinem jeweiligen Dampfdruck entsprechend, wurde soviel dem Reaktionsgemisch zugesetzt, wie gerade gewünscht wurde.

Druckabnahme maximal:	76,4mm	76,6mm
Druckzunahme über Nacht:	18,1mm	18,3mm

Eine Analyse der Reaktionsprodukte ergab, dass sich das Verhältnis von Essigsäure zu Peressigsäure gegenüber den Versuchen im Glasgefäss weitgehend zugunsten von Peressigsäure verschoben hatte. (s. Tab. VIII.) Liessen wir das Reaktionsgemisch über Nacht stehen, so konnten wir spektralanalytisch die Gegenwart von Kohlenoxyd nachweisen. Wir nehmen daher an, dass die Druckzunahme im Quarzgefäss auf einem Zerfall der C-C-bindung der Peressigsäure beruht. Dies hatte auch PAETSCH, der ein Glasgefäss verwandte, gefunden.

TABELLE VIII.

Versuche im Quarzgefäss, bei denen direkt am Ende der Reaktion Analysen gemacht wurden.
Temperatur 90,0°C.

(A)	428,8mm	(A)	428,8mm
(O_2)	81,0mm	(O_2)	86,1mm

t	p	dx/dt	p	dx/dt
0	509,8		514,9	
		1,02		1,44
10	499,6		500,5	
		1,02		1,45
20	489,4		486,0	
		1,06		1,43
30	478,8		471,7	
		1,10		1,43
40	467,8		457,4	
		1,25		1,44

t	p	dx/dt	p	dx/dt
50	455,3		443,0	
		1,31		1,42
60	442,2		428,8	
		1,34		
70	428,8			

Die letzte Zahl wurde extrapoliert damit möglichst direkt am Ende analysiert werden konnte.

Gesamtdruckabnahme: 81,0mm 86,1mm

O_2 in Persäure gef: 76,8mm 81,8mm

Eine nähere Erklärung für das Uebereinstimmen der Versuche im Quarzgefäss und der Versuche von PAETSCH, die wie die von LANGE im Glasgefäss ausgeführt wurden, in Hinsicht auf das Verhalten der Peressigsäure gibt vielleicht die verschiedene Reinigungsmethode des Reaktionsgefässes bei mir und PAETSCH. Ich benutzte ebenso wie LANGE Salpetersäure, spülte mit destilliertem Wasser nach und evakuierte dann; PAETSCH hingegen benutzte statt Salpetersäure Chromsäure, auch Chromschwefelsäure, zur Reinigung. Es wäre daher denkbar, dass er die Wand "quarzhaft" gemacht hat, denn bei dem geringen Dampfdruck der Chromsäure ist es möglich, dass sie an der Wand haften bleibt während Salpetersäure sich bestimmt auspumpen lässt. Seine Gefässwand könnte daher wie Quarz sauer sein, mindestens nicht alkalisch, wie es bei Glas sonst der Fall ist.

Die Ergebnisse dieser Versuche im Glasgefäss und im Quarzgefäss zeigen, dass das Induktionsstadium immer dann auftritt, wenn noch keine Peressigsäure im Reaktionsgefäss vorhanden ist. Sobald Persäure gebildet ist, verläuft die Reaktion ohne oder

mit geringerem Induktionsstadium. Gibt man nämlich zu einem ausreagierten Gemisch, welches neben den Reaktionsprodukten - Persäure - noch unverbrauchten Aldehyd enthält, von neuem Sauerstoff, so fällt die Induktionsperiode weg. (s. Tab. III.) Diesen Befund zeigen auch die Versuche von PAETSCH, die in analoger Art durchgeführt worden waren.

Der Einfluss des verschiedenen Gefässmaterials - Glas bezw. Quarz - macht sich also in der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit und der Art der Umsetzung der Peressigsäure bemerkbar. Bei Glas verschwindet sie wesentlich schneller als bei Quarz und zwar reagiert sie mit noch vorhandenem Aldehyd; im Quarz dagegen tritt erst gegen Ende der Reaktion eine Druckzunahme mit Bildung von Kohlenoxyd und Aufspaltung der C-C-bindung auf. Wurden im Quarzgefäss Versuche mit höheren Sauerstoffdrucken ausgeführt, so ergab sich wie bei PAETSCH und VON DER HEIDEN, dass die Reaktionsgeschwindigkeit gegen Ende des Versuches stetig abnimmt, während sie bei kleineren Sauerstoffdrucken im gesamten Reaktionsverlauf konstant bleibt.
(s. Tab. IX.)

TABELLE IX.

Versuche im Quarzgefäss mit höherer Sauerstoffkonzentration. ca. 80,0mm nicht ausgepumpt; Temperatur 90,0°C.

	T: 90,0°C.		T: 95,0°C.
	(A) 428,8mm		(A) 428,8mm
	(O_2) 210,0mm		(O_2) 210,0mm
t	p	dx/dt	p	dx/dt
0	638,8		638,8	
		1,43		1,83
10	624,5		620,5	
		1,43		1,86
20	610,2		601,9	
		1,48		1,83
30	595,4		583,6	
		1,48		1,81
40	580,6		565,5	
		1,48		1,80
50	565,8		547,5	
		1,47		1,77
60	551,1		529,8	
		1,44		1,70
70	536,7		512,8	
		1,36		1,64
80	523,1		496,4	
		1,31		1,52
90	510,0		481,2	
		1,30		1,36
100	497,0		467,6	
		1,28		0,98
110	484,2		457,8	
		1,25		0,47

t	p	dx/dt	p	dx/dt
120	471,7		453,1	
		1,22		0,00
130	459,5		453,1	
		1,00		----
140	449,5			
		0,38		
150	445,7			
		0,00		
160	445,7			

Druckabnahme maximal:

193,1mm 185,7mm

- -

Durch den höheren Sauerstoffdruck entsteht anscheinend soviel Peressigsäure, dass deren Zerfall, der unter Aufspaltung der C-C-bindung statthat, bereits vor Ende der Reaktion merklich wird. Hierdurch würde naturgemäss die durch die Oxydationsreaktion bedingte Druckabnahme verkleinert.

Der Unterschied in der Lange der Induktionsperiode ist daher so aufzufassen, dass bei Glas der Anteil von Peressigsäure im zurückbleibenden Reaktionsgemisch kleiner ist als bei Quarz; hiermit ist ein weiterer Beleg gewonnen für die Annahme, dass Peressigsäure das Induktionsstadium beeinflusst.

Im weiteren Verlauf der Arbeit untersuchten wir den Einfluss fremder Gase auf die Reaktion. Wir konnten feststellen, dass Anilin, Diphenylamin und ein Oel von niedrigem Dampfdruck - Turbinenöl der

Firma RHENANIA-OSSAG - in kleiren Mengen von etwa 0,01 bis 0,1 mm keinen Einfluss auf die Reaktion haben. Diäthylamin dagegen hemmte die Reaktion so stark, dass nach einmaliger Zugabe von 3,9 mm und nachfolgendem Auspumpen, das noch etwa 0,65mm im Reaktionsgefäss hinterliess, keine Druckabnahme, also keine Reaktion erfolgte. Erst nach völligem Auspumpen setzte die Reaktion mit starkem Induktionsstadium wieder ein. Aethylalkohol hemmte die Reaktion erst merklich bei Drucken von einigen Millimetern an aufwärts, wie aus Tabelle X hervorgeht.

Diese Versuche, bei denen kleine Mengen von negativen Katalysatoren zugegeben worden waren, zeigen, dass allgemein geringe Verunreinigungen, wie sie z.B. durch Fetthähne eingeführt werden können, keinen Einfluss auf die Reaktion haben. Als typischer negativer Katalysator erwies sich Diäthylamin. Ist dieses einmal in das Reaktionsgefäss eingeführt, so scheint es die Wand mit einer fest anhaftenden Schicht zu belegen und sie so völlig zu vergiften. Bewiesen wird dies durch das erst nach mehrmaligem völligen Auspumpen wieder normale Einsetzen der Reaktion.

Eigenartig ist der Einfluss von Wasserdampf auf die Reaktion. Bei geringen Konzentrationen beschleunigt er dieselbe, bei 0,4 mm liegt ein Maximum, in grösseren Mengen hat er dann keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit mehr. (s. Tab. XI.) Auf einer Erhaltung der Persäure scheint indessen dieser Einfluss nicht zu beruhen. (s. Tab. XII.) Immerhin wäre es möglich, das Maximum durch den Einfluss zu erklären, den Wasserdampf auf die Aktivierung durch das an der Wand Adsorbierte ausübt.

TABELLE X.

Der Einfluss von Alkohol auf die Reaktion, auch hier wurden ca. 80 mm nicht ausgepumpt. Angegeben ist das Mittel aus je zwei Versuchen.
1) ohne Alkoholzusatz;
2) 3,2mm Alkoholzusatz;
3) 6,8mm Zusatz
Temperatur 80,6°C.

(A) 428,8mm (O$_2$) 79,9mm

t	1) p	dx/dt	2) p	dx/dt	3) p	dx/dt
0	508,7		508,7		508,7	
		0,56		0,38		0,22
10	503,1		504,9		506,5	
		0,65		0,49		0,43
20	496,6		500,0		502,2	
		0,74		0,56		0,49
30	489,2		494,4		497,3	
		0,77		0,63		0,58
40	481,5		488,1		491,5	
		0,78		0,67		0,60
60	465,9		474,7		479,5	
		0,78		0,68		0,60
80	450,3		461,1		467,5	
		0,77		0,71		0,64
100	434,9		446,9		454,7	
		0,75		0,69		0,66
120	419,9		433,1		441,5	
		0,46		0,65		0,69
140	410,7		420,1		427,7	
		0,00		0,50		0,56
160	410,7		410,1		416,5	
		----		0,00		0,36
180			410,1		409,3	
				----		0,11

t	p	dx/dt	p	dx/dt	p	dx/dt
200					407,1	
						0,00
220					407,1	

Die nächsten Versuche der Tabelle X. wurden mit dem gleichen Anfangsdruck (A) 428,8mm und (O_2) 79,9mm bei 80,6°C. ausgeführt. Alkohol wurde zugesetzt bei
4) 10,4mm
5) 30,0mm
6) 50,0mm
Die Ergebnisse folgen.

zu TABELLE X.

t	4)		5)		6)	
t	p	dx/dt	p	dx/dt	p	dx/dt
0	508,7		508,7		508,7	
		0,20		0,16		0,10
10	506,7		507,1		507,7,	
		0,38		0,28		0,12
20	502,9		504,3		506,5	
		0,48		0,32		0,16
40	493,3		497,9		503,3	
		0,55		0,38		0,24
60	482,3		490,3		498,5	
		0,54		0,47		0,26
80	471,5					
		0,56				
90			476,2		490,7	
				0,47		0,26
100	460,3					
		0,61				

t	p	dx/dt	p	dx/dt	p	dx/dt
120	448,1		462,1		481,9	
		0,58		0,47		0,27
140	436,5					
		0,58				
150			448,0		473,8	
				0,47		0,28
160	424,9					
		0,54				
180	414,1		433,9		465,4	
		0,50		0,44		0,29
200	404,1					
		0,00				
210	404,1		420,7		456,7	
		---		0,38		0,29
250			405,5		445,1	
				0,36		0,29
260			401,9			
				0,00		
280			401,9	---	433,4	
						0,28
310					422,0	
						0,25
330					417,0	
						0,25
350					412,0	
						0,23
370					407,4	
						0,23
390					402,8	
						0,23
400					400,5	
						0,00
420					400,5	

TABELLE XI.

Der Einfluss von Wasserdampf auf die Reaktion, auch hier wurden ca. 80mm nicht ausgepumpt. Angegeben ist das Mittel aus je zwei Versuchen.
1) ohne Wasserdampf,
2) 0,1mm Wasserdampf,
3) 0,2mm Wasserdampf
Temperatur 80,6°C. Für alle Versuche dieser Tabelle der gleiche Anfangsdruck.

(A) 428,8mm (O_2) 79,9mm

	1)		2)		3)	
t	p	dx/dt	p	dx/dt	p	dy/dt
0	508,7		508,7		508,7	
		0,58		0,66		0,76
10	502,9		502,1		501,1	
		0,67		0,76		0,82
20	496,2		494,5		492,9	
		0,75		0,79		0,88
30	488,7		486,6		484,1	
		0,78		0,85		0,95
40	480,9		478,1		474,6	
		0,79		0,85		0,92
60	465,1		461,1		456,2	
		0,78		0,85		0,92
80	449,5		444,1		437,8	
		0,78		0,85		0,80
100	433,9		427,1		421,8	
		0,75		0,78		0,64
120	418,9		411,5		409,0	
		0,34		0,05		0,00
140	412,5		410,5		409,0	
		0,00		0,00		----
160	412,5		410,5			
		----		----		

4) 0,4mm Wasserdampf,
5) 0,84mm Wasserdampf;
6) 1,1mm Dampf

t	4) p	dx/dt	5) p	dx/dt	6) p	dx/dt
0	508,7		508,7		508,7	
		0,86		0,80		0,67
10	500,1		500,7		502,0	
		0,95		0,82		0,78
20	490,6		492,5		494,2	
		0,99		0,89		0,80
30	480,7		483,6		486,2	
		1,05		0,96		0,84
40	470,2		474,0		477,8	
		1,02		0,93		0,86
60	449,8		455,4		460,6	
		0,99		0,87		0,85
80	430,0		438,0		443,6	
		0,97		0,86		0,84
100	410,6		420,8		426,6	
		0,20		0,61		0,83
120	406,6		408,6		410,2	
		0,00		0,00		0,00
140	406,6		408,6		410,2	

7) 5,5 mm Wasserdampf,
8) 20 mm Wasserdampf,

t	7) p	7) dx/dt	8) p	8) dx/dt
0	508,7		508,7	
		0,58		0,54
10	502,9		503,3	
		0,68		0,66
20	496,1		496,7	
		0,74		0,73
30	488,7		489,4	
		0,80		0,79
50	472,7		473,6	
		0,79		0,77
70	456,9		458,2	
		0,78		0,79
90	441,3		442,4	
		0,77		0,75
110	425,9		427,4	
		0,75		0,74
130	410,9		412,6	
		0,00		0,00
150	410,9		412,6	

TABELLE XII.

Analysenergebnisse bei Zusatz von Wasser im Vergleich mit Versuchen ohne Wasserzusatz.
Temperatur 80,6°C.
1) und 2) 0,42mm Wasserdampfzusatz,
3) und 4) ohne Zusatz.

	1)		2)		3)		4)	
	(A)	428,2mm	(A)	428,8mm	(A)	430,0mm	(A)	428,8mm
	(O_2)	80,6mm	(O_2)	79,9mm	(O_2)	80,2mm	(O_2)	79,9mm
t	p	dx/dt	p	dx/dt	p	dx/dt	p	dx/dt
0	508,8		508,7		510,2		508,7	
		0,78		0,90		0,57		0,65
10	501,0		499,7		504,5		502,2	
		0,88		1,00		0,71		0,70
20	492,2		489,7		497,4		495,2	
		1,08		1,04		0,80		0,71
40	470,6		469,0		481,4		481,0	
		1,07		1,04		0,88		0,77
60	449,3		448,2		463,8		465,6	

Diese Versuche wurden nach einer Stunde abgebrochen.

Gesamtdruckabnahme:	59,5mm	60,5mm	46,4mm	43,1mm
O_2 in Persäure gef:	13,1mm	13,3mm	20,6mm	20,1mm
O_2 in Essigsäure ":	44,8mm	46,1mm	23,9mm	22,1mm
Summe	57,9mm	59,4mm	44,5mm	42,2mm

TEMPERATURKOEFFIZIENT:

Bei der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten im Quärzgefäss stellten wir fest, dass im neu angesetzten Gefäss die Reaktionsgeschwindigkeit kleiner war als im Glasgefäss.

Nachdem jedoch mehrere Versuche bei höherer Temperatur durchgeführt waren, wurde beim Zurückgehen auf die tiefere Temperatur eine der ursprünglichen gegenüber beträchtlich gesteigerte Reaktionsgeschwindigkeit gefunden, die sich nun nicht mehr änderte. Also darf man annehmen, dass die für den konstanten Ablauf der Versuche so wichtige Wandbelegung sich erst vollkommen eingestellt haben muss, damit die Versuche bei verschiedenen Temperaturen miteinander vergleichbar werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit war jetzt auch grösser als die im Glasgefäss bei der gleichen Temperatur. (s. Tab. XIII.)

TABELLE XIII.

Bei allen angegebenen Versuchen wurden ca.80mm nicht ausgepumpt. Temperatur 80,6°C.
1) Versuch im Glasgefäss;
2) Versuch im Quarzgefäss;
3) Versuch im Quarzgefäss bei der Wiederholung nach den Versuchen bei höherer Temperatur.

(A) 428,8mm (O_2) 79,9mm

	1)		2)		3)	
t	p	dx/dt	p	dx/dt	p	dx/dt
0	508,7		308,7		508,7	
		0,54		0,50		0,80

t t	p p	1) dx/dt	p	2) dx/dt	p	3) dx/dt dx/dt
10	503,3		503,7		500,7	
		0,63		0,50		0,81
20	497,0		498,7		492,6	
		0,75		0,50		0,85
40	482,0		488,7		475,6	
		0,77		0,50		0,85
60	466,6		478,7		458,6	
		0,77		0,51		0,85
80	451,2		468,5		441,6	
		0,78		0,51		0,84
100	435,6		458,3			
		0,75		0,50		
120	420,6		448,3		433,2	
		0,48		0,47		0,00
140	410,9		438,9		433,2	
		0,00		0,34		
160	410,9		432,1			
		----		----		
180			432,1			

Druckabnahme maximal:	76,6mm	75,5mm	
Druckzunahme am nächsten Tag:	18,3mm	22,0mm	

Die in den folgenden Tabellen angeführten Werte für k sind nach der im Bericht Bodenstein's in der preussischen Akademie der Wissenschaften von 1931 gegebenen Formel $\frac{d[P]}{dt} = k \frac{[A]^2}{[O_2] + 150}$ berechnet. Die

weitgehende Konstanz beweist die Anwendbarkeit der Gleichung auf unsere Versuche.

TABELLE XIV.

Versuche im Quarzgefäss bei verschiedenen Temperaturen, aber gleichen Drucken.
Anfangsdrucke (A) 428,8mm (O_2) 79,9mm

I. Temperatur 60,2°C.

t	p	dx/dt	(A)	(O_2)	(P)	k
0	508,7		428,8	79,9	-----	-----
		0,33				
10	505,4		427,1	78,2	1,75	$4,2 \cdot 10^{-4}$
		0,33				
20	502,1		422,1	73,2	5,0	$4,2 \cdot 10^{-4}$
		0,35				
40	495,1		418,7	69,8	10,1	$4,4 \cdot 10^{-4}$
		0,35				
60	488,1		411,7	62,8	17,1	$4,5 \cdot 10^{-4}$
		0,36				
80	480,9		404,6	55,7	24,2	$4,5 \cdot 10^{-4}$
		0,37				
100	473,5		397,3	48,4	31,5	$4,6 \cdot 10^{-4}$
		0,37				
120	466,1		389,9	41,0	38,9	$4,7 \cdot 10^{-4}$
		0,38				
140	458,5		382,4	33,5	46,4	$4,9 \cdot 10^{-4}$
		0,38				
160	450,9		374,8	25,9	54,0	$4,8 \cdot 10^{-4}$
		0,38				

t	p	dx/dt	(A)	(O_2)	(P)	k
180	443,3		367,2	18,3	61,6	$4,7 \cdot 10^{-4}$
		0,38				
200	435,7		359,6	10,7	69,2	$4,7 \cdot 10^{-4}$
		0,36				
210	432,1		354,1	5,1	74,8	$4,5 \cdot 10^{-4}$

Druckabnahme maximal bei diesem Versuch 76,6mm

Druckzunahme am nächsten Tag: 15,0mm

II. Temperatur 80,6°C.

t	p	dx/dt	(A)	(O_2)	(P)	k
0	508,7		428,8	79,1	----	----
		0,80				
10	500,7		424,4	75,9	4,0	$10,4 \cdot 10^{-4}$
		0,81				
20	492,6		416,7	67,8	12,1	$10,2 \cdot 10^{-4}$
		0,83				
30	484,3		408,5	59,6	20,3	$10,5 \cdot 10^{-4}$
		0,83				
40	476,0		400,2	51,0	28,6	$10,5 \cdot 10^{-4}$
		0,85				
60	459,0		387,6	38,7	41,2	$10,6 \cdot 10^{-4}$
		0,85				
80	442,0		370,6	21,7	58,2	$10,7 \cdot 10^{-4}$
		0,88				
90	433,2		357,7	8,8	71,1	$10,9 \cdot 10^{-4}$

Bei diesem Versuch betrug die Druckabnahme maximal 75,5mm

die Druckzunahme am nächsten Tag: 22,0mm

III. Temperatur 85,0°C.

t	p	dx/dt	(A)	(O_2)	(P)	k
0	508,7		428,8	79,9	----	----
		1,15				
10	497,2		423,0	74,1	5,8	$14,7 \cdot 10^{-4}$
		1,15				
20	485,7		411,5	62,6	17,3	$14,7 \cdot 10^{-4}$
		1,14				
30	474,3		400,1	51,2	28,7	$14,3 \cdot 10^{-4}$
		1,14				
40	462,9		388,7	39,8	40,1	$14,4 \cdot 10^{-4}$
		1,16				
50	451,3		377,2	28,3	51,6	$14,4 \cdot 10^{-4}$
		1,13				
60	440,0		365,7	16,8	63,1	$14,2 \cdot 10^{-4}$
		1,08				
70	429,2		354,7	5,8	74,1	$13,5 \cdot 10^{-4}$

Bei diesem Versuch betrug die Druckabnahme maximal: 79,5mm
die Druckzunahme am nächsten Tag 26,3mm

IV. Temperatur 90,0°C.

t	p	dx/dt	(A)	(O_2)	(P)	k
0	508,7		428,8	79,9	-----	----------
		1,46				
10	494,1		421,5	72,6	7,3	$18,6 \cdot 10^{-4}$
		1,46				
20	479,5		406,9	58,0	21,9	$18,2 \cdot 10^{-4}$
		1,46				
30	466,9		392,3	43,4	36,5	$18,4 \cdot 10^{-4}$
		1,44				

t	p	dx/dt	(A)	(O_2)	(P)	k
40	450,5		377,8	28,9	51,0	$18{,}0 \cdot 10^{-4}$
		1,46				
50	436,1		363,4	14,5	65,4	$18{,}3 \cdot 10^{-4}$
		1,26				
55	429,8		353,0	4,1	75,8	$15{,}9 \cdot 10^{-4}$

Bei diesem Versuch betrug die Druckabnahme maximal: 78,9mm
die Druckzunahme am nächsten Tag: 27,0mm

V. Temperatur 95,0°C.

t	p	dx/dt	(A)	(O_2)	(P)	k
0	508,7		428,8	79,9	---	---
		1,80				
10	490,7		417,8	70,9	9,0	$24{,}0 \cdot 10^{-4}$
		1,82				
20	472,5		401,7	52,8	27,1	$23{,}0 \cdot 10^{-4}$
		1,83				
30	454,2		383,4	34,5	45,4	$23{,}6 \cdot 10^{-4}$
		1,83				
40	435,9		365,1	16,2	63,7	$22{,}3 \cdot 10^{-4}$

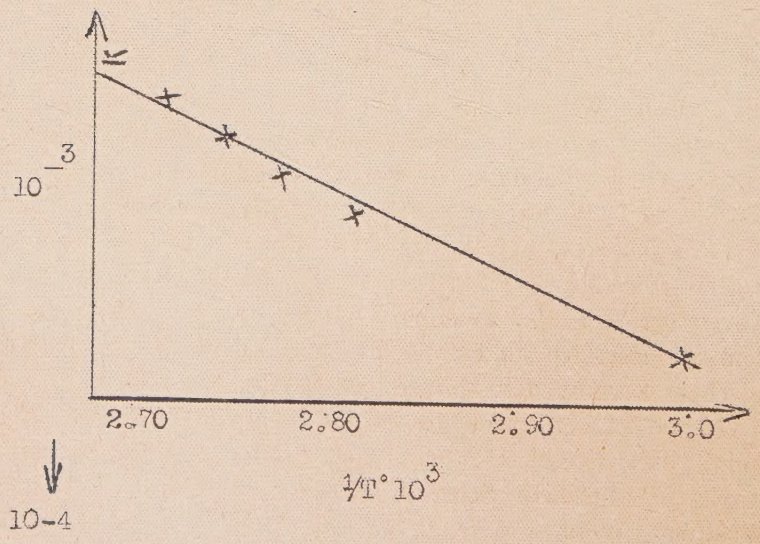
Bei diesem Versuch betrug die Druckabnahme maximal: 72,8mm
die Druckzunahme am nächsten Tag: 28,1mm

-.-

Aus den oben angeführten Tabellen errechnet sich aus dem Temperaturkoeffizienten berechnet für die Aktivierungswärme der Wert von 10,8 Cal., der mit dem von Bodenstein für das Glasgefäss berechneten von 10,0Cal. übereinstimmt. (s.Zeichnung und dazugehörende Tabelle)

Tabelle zu nachfolgender Zeichnung.

$t^{\circ}C.$	T	1/T	k mittel.
60,0	333,2	0,00300	$4,6 \cdot 10^{-4}$
80,6	353,8	0,00282	$10,5 \cdot 10^{-4}$
85,0	358,2	0,00279	$14,4 \cdot 10^{-4}$
90,0	363,2	0,00275	$18,3 \cdot 10^{-4}$
95,0	368,2	0,00272	$23,2 \cdot 10^{-4}$



Vorstehende Arbeit wurde im Wintersemester 31/32 bis zum Sommersemester 33 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Herrn Professor Dr. M. Bodenstein, dem Direktor des Instituts, möchte ich an dieser Stelle meinen ehrerbietigsten Dank für die Anregung und die unermüdliche Förderung meiner Arbeit aussprechen. Herrn Dr. H. J. Schumacher bin ich für seine Unterstützung zu großem Dank verpflichtet. Auch Herrn Professor Dr. P. Günther möchte ich hier bestens für seine Ratschläge danken.

Lebenslauf.

Ich, Hans-Joachim Jesse, evangelischen Bekenntnisses, Sohn des Lehrers William Jesse, bin am 28. Nov. 1908 in Berlin-Wilmersdorf geboren. Ostern 1915 bis Ostern 1918 besuchte ich die Gemeindeschule III zu Wilmersdorf, von Ostern 1918 bis Ostern 1928 die Treitschke-Schule, Reform-Real-Gymnasium. Von Ostern 1928 ab studierte ich Chemie an der Universität Berlin. Den ersten Teil des Verbandsexamens legte ich im November 1930, den zweiten Teil im November 1931 ab. Seitdem arbeitete ich an meiner Dissertation im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin.

Meine Lehrer waren die Professoren und Dozenten: Bodenstein, Eitel, Feigel, Günther, Just, Köhler, Leuchs, Nernst, Polanyi, Sabalitschka, Schlenk, Schmidt, Schrauth, Schumacher, Westphal, Wohl.